

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/12	N L J	8215－4 J		
C 0 8 K 3/22				
5/42				
C 0 8 L 65/00	L N Y	8215－4 J		

審査請求 未請求 請求項の数9 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3－192250	(71) 出願人	591001248 ソルヴエイ エ コムパニー ベルギー国 ベー1050 プリュツセル リ ユーデユ ブランス アルベール 33
(22) 出願日	平成3年(1991) 7月31日	(72) 発明者	エリーゼ デストリーケル ベルギー国 ベー1600 サン ピエートル レイウ ジヤスミーンラーン 11
(31) 優先権主張番号	0 9 0 0 0 7 6 0	(72) 発明者	エテイアンヌ アンネカール ベルギー国 ベー3080 テルヴユーラン アルボレタンラーン 38
(32) 優先日	1990年7月31日	(74) 代理人	弁理士 中村 稔 (外7名)
(33) 優先権主張国	ベルギー (B E)		

(54) 【発明の名称】 置換又は未置換ピロールから誘導された導電性ポリマーの組成物、それらの製法及び用途

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 ポリピロール及び／又は置換ポリピロールから選択された導電性ポリマー、バナジウム化合物及びアニオンを含む組成物。酸化剤としてのバナジウム化合物及びアニオンを生ずる酸の存在下におけるピロール及び／又は置換ピロールの化学的な重合により前記組成物を調製する方法。

【効果】 上記組成物は、高エネルギー密度及び長いサイクル期間を有するコンデンサー型の電気化学的貯蔵系で有利に使用しうる。コンデンサーは電解質により分離されている2つの電極を含み、少くとも一方の電極は本発明による導電性ポリマーを含む組成物を含む。これらの高い比エネルギーを有する電気化学的コンデンサーは対称コンデンサー（2つの電極が同一である）又は非対称コンデンサー（2つの電極の種類が異なる）である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリピロール及び／又は置換ポリピロールから選択された導電性ポリマー、バナジウム化合物及びアニオンを含む組成物。

【請求項2】 前記バナジウム化合物が五酸化バナジウムである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記組成物の比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】 前記アニオンがクロライド、オクタンスルホネート、p-トルエンスルホネート、ブチルスルホネート、メチルスルホネート及びトリフルオロメタンスルホネートから選択される請求項2又は3記載の組成物。

【請求項5】 酸化剤及び酸を含む水性反応混合物中でピロール及び／又は置換ピロールの化学的重合によりポリピロール及び／又は置換ポリピロールから選択された導電性ポリマーを含む組成物を調製する方法において、前記反応混合物が酸化剤としてバナジウム化合物を含むことを特徴とする方法。

【請求項6】 前記反応混合物がバナジウム化合物として五酸化バナジウムを含む請求項5記載の方法。

【請求項7】 前記反応混合物が少くとも一種の塩を含む請求項6記載の方法。

【請求項8】 前記使用する酸が塩酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ブチルスルホン酸及びメチルスルホン酸から選択される請求項5乃至7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】 請求項1乃至4のいずれかに記載の組成物のリーフレットバッテリーにおける用途。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、少くとも一種類のバナジウム化合物及びアニオンを含む、置換又は未置換ピロールポリマーから誘導された導電性ポリマーの組成物に関する。本発明はまた、酸化剤としてのバナジウム化合物及びアニオンを生ずる酸の存在下におけるピロール及び／又は置換ピロールの化学的な重合によりこれらの組成物を調製する方法に関する。

【0002】日本国特許願第87/331,022号（日東電工株式会社）において、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{PhO}_2$ 又は $\text{MnO}_2$ のような酸化剤及び $\text{HCl}$ 又は $\text{H}_2\text{SO}_4$ のようなプロトン酸の存在下におけるピロールの化学的な重合によりピロールを基剤とする導電性ポリマーを調製する方法が提案された。しかしながら、高エネルギー密度及び高サイクル数を有するコンデンサー型の電気化学的貯蔵系の製造のようなある種の電気的用途には高度に成長させたモルホロジーを示す特殊な性質を有する導電性ポリマーを必要とする。

【0003】これらの特殊な性質とは、エネルギー源供給ポータブル系に使用するための単位質量当たり及び単位容量当たりのエネルギーが高いこと、及び幅広い温度及び貯蔵条件にわたってポリマーの耐老化性が良好であるこ

とである。高度に成長させたモルホロジーは特に比表面積が大きいことを特徴とする。これらの性質により、導電性ポリマーを特にリーフレットバッテリーの製造に使用することが可能となる。

【0004】更に、導電性ポリマーを含む組成物は高い導電率を示すので、可能な用途が広がる。本発明は、前述の特殊な性質を示す。ピロールを基剤とする導電性ポリマーの新規組成物を提供することを目的とする。このため、本発明はポリピロール及び／又は置換ポリピロールから選択した導電性ポリマー、バナジウム化合物及びアニオンを含む組成物に関する。バナジウム化合物は、酸化バナジウムを発生しうるいずれのバナジウム誘導体も意味する。

【0005】酸化バナジウムは、いずれの原子価（2、3、4又は5価）の酸化バナジウムをも意味する。本発明の組成物には通常五酸化バナジウムを使用する。三酸化バナジウム、三硫酸バナジウム、オキシ二塩化バナジウム、オキシ硫酸バナジウム又はオキシトリ塩化バナジウムのような、五酸化バナジウムを化学的に発生しうるいずれのその他のバナジウム化合物も使用しうる。

【0006】ポリピロール及び／又は置換ポリピロールは、ピロール及び／又は置換ピロールから得られるいずれのポリマーを意味する。すなわち、ピロール又は置換ピロールを含むホモポリマー及びコポリマーを意味する。3位、又は3位及び4位が置換されているピロール及びN-メチルピロールが通常置換ピロールに含まれるとされている。未置換ピロールを用いた場合に最良の結果が得られた。

【0007】本発明による組成物は通常組成物の0.1乃至99重量%の酸化バナジウム、好ましくは1乃至98%、特に好ましくは5乃至95%の酸化バナジウムを含む。本発明による組成物は一般的には少くとも一種の有機又は無機源のアニオンも含む。それらは一般的には、無機源のアニオンとしてはクロライド、スルフェート又はニトレートを、有機源のアニオンとしてはカルボキシレート、ホスフェート、ホスホネート、有機スルフェート、有機スルホネート、アルキルスルフェート、アルキルアリアルスルフェート、アルキルスルホネート又はアルキルアリアルスルホネートを含む。無機源のアニオンとしては通常クロライドを、有機源のアニオンとしてはラウレート、アセテート、トリクロロアセテート、トリフルオロアセテートのようなカルボキシレート、2-グリセロールホスフェートのようなホスフェート、フェニルホスホネートのようなホスホネート、ラウリルスルフェート、ドデシルスルフェート、オクチルスルフェート、エチルヘキシルスルフェートのようなスルフェート、p-トルエンスルホネート、ペンタデシルスルホネート、ヘキサデシルスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ポリビニルスルホネート、ポリスチレンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、メタン

スルホネート、ドデシルスルホネート、オクタンスルホネート、ブチルスルホネート、ヘキシルスルホネート又はエチルスルホネートのようなスルホネートを含む。

【0008】本発明による組成物はこれらのアニオンの一又は二種以上のこれらのアニオンの混合物を含む。好ましくは、少くとも無機源のアニオンとしてクロライドを、有機源のアニオンとしてオクタンスルホネート、p-ートルエンスルホネート、ブチルスルホネート、メチルスルホネート又はトリフルオロメタンスルホネートを含む。

【0009】本発明による組成物の比表面積は通常  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  より大きく、好ましくは  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  より大きい。本発明はまた本発明による組成物の調製法に関する。このため、本発明は、ポリピロール及び／又は置換ポリピロールから選択される導電性ポリマーを含む組成物を、酸化剤としての酸化バナジウム及び酸を含む水性反応混合物中でピロール及び／又は置換ピロールを化学的に重合することにより調製する方法に関する。

【0010】一般的にはピロール及び／又は置換ピロール1モル当り0.10乃至50モルのバナジウム化合物、通常0.50乃至35モル、好ましくは0.75乃至25モルのバナジウム化合物を使用する。反応混合物には少くとも一種の酸も通常使用する。有機又は無機の酸を一般的には使用する。使用する無機の酸は通常塩酸であり、有機の酸はカルボン酸、ホスホン酸又はスルホン酸である。通常使用する有機酸は、アニオンがラウレート、アセテート、トリクロロアセテート又はトリフルオロアセテートである酸のようなカルボン酸、アニオンがフェニルホスホネートである酸のようなホスホン酸、アニオンがp-ートルエンスルホネート、ペンタデシルスルホネート、ヘキサデシルスルホネート、ドデシルペンゼンスルホネート、ポリビニルスルホネート、ポリスチレンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、メタンスルホネート、ドデシルスルホネート、オクタンスルホネート、ブチルスルホネート、ヘキシルスルホネート又はエチルスルホネートである酸のようなスルホン酸である。一種以上のこれらの酸が一般的には使用される。好ましくは塩酸、p-ートルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ブチルスルホン酸及びメチルスルホン酸が使用される。

【0011】前述の酸の存在とは関係なく、反応混合物は塩も含みうる。使用される塩は有機源の塩又は無機源の塩である。本発明による組成物中に存在するアニオン及び本発明による方法において使用する反応混合物に導入される酸に対応する塩が一般的には使用され、それらは2-グリセロールホスフェートのようなホスフェート、ラウリルスルフェート、ドデシルスルフェート、オクチルスルフェート又はエチルヘキシルスルフェートのようなスルフェートを含む塩である。

【0012】ピロール及び／又は置換ピロール1モル当

り0.5乃至20モルの酸が一般的には使用される。ピロール及び／又は置換ピロール1モル当り1乃至10モルの酸の濃度の場合に最良の結果が得られた。本発明による方法は塩の不在下で実施しうる。しかしながら、本方法は塩の存在下で有利に実施される。

【0013】ピロール及び／又は置換ピロール1モル当り0.01乃至20モルの塩が一般的には使用される。ピロール及び／又は置換ピロール1モル当り0.1乃至10モルの塩の濃度の場合に最良の結果が得られた。本発明による方法は好ましくは水性混合物中で実施されるが、必要な水の量は幅広い限界の範囲内で実質的に使用する他の成分の種類に依存して変化しうる。

【0014】本方法を実施する温度は、大気圧下で実施する場合、一般的には0乃至50℃、好ましくは5乃至40℃である。本方法は実施する圧力はそれ自体は重要ではない。一般的には0.1乃至10バール、好ましくは大気圧に等しい。本発明による方法は、前述の作業条件の組合せが可能ないずれの装置又はいずれの反応器においても実施しうる。

【0015】本発明の組成物は、それらの導電率、電磁吸収及び熱伝導率のために使用しうる。特に導電性デバイスの製造のために使用しうる。従って、本発明による導電性ポリマーを含む組成物は系の充電又は放電中にカチオン又はアニオンをドーピングしうる。カチオン又はアニオンは電解質から生ずるが、組成物自体から生ずるアニオンもある。

【0016】電解質は一般的には、 $C^+$  がカチオンで $A^-$  がアニオンである $C^+ A^-$  で表わされる導電性塩から選択される。カチオン $C^+$  は通常アンモニウム、アルカリ土類金属又はアルカリ金属イオン、 $R_4N^+$  及び $R_4P^+$  イオン（Rはたとえばエチル及びブチル基のようなアルキル基である）から選択されるが、好ましくは $Li^+$ 、 $Na^+$  又は $K^+$  カチオン又は $(Bu)_4N^+$  又は $(Et)_4N^+$  のような錯体イオンであり、好ましくはアセトニトリル、テトラヒドロフラン又はプロピレンカーボネートのような溶媒中の $LiClO_4$ 、 $KPF_6$ 、 $(Bu)_4NClO_4$  及び $(Et)_4NClO_4$  の溶液の形で使用される。

【0017】アニオン $A^-$  は、 $ClO_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $C_6H_5SO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $I_3^-$ 、 $Br^-$  及び $NO_3^-$  イオンから選択される。 $ClO_4^-$  イオンの場合に最良の結果が得られた。本発明による組成物は、高エネルギー密度及び長いサイクル期間を有するコンデンサー型の電気化学的貯蔵系で有利に使用しうる。コンデンサーは電解質により分離されている2つの電極を含み、少くとも一方の電極は本発明による導電性ポリマーを含む組成物を含む。これらの高い比エネルギーを有する電気化学的コンデンサーは対称コンデンサー（2つの電極が同一である）又は非対称コンデンサー（2つの電極の種類が異なる）である。

【0018】非対称コンデンサーの場合、異なる導電性

ポリマーにより、又はアルカリ金属又は挿入化合物により逆電極が形成される。逆電極は、置換又は未置換のポリピロール、置換又は未置換のポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリフェニレン又はアニリンポリマーを基剤とする他の導電性ポリマーのようなp-ドーピングポリマーを含みうる。

【0019】本発明による導電性ポリマーを含む組成物はまたアノード（又はカソード）がアニオン（又はカチオン）をドーピングした本発明による組成物により形成されたフィルムを含むフィルムをコーティングした電極を含む蓄電池、又は発電機電池の製造に使用しうる。本発明を以下の実施例により説明する。

#### 【0020】実施例1

500ミリリットルの三口丸底フラスコに窒素雰囲気下で5.0g（0.027モル）の酸化バナジウム  $V_2O_5$ 、及び24.3g（0.11モル）のナトリウムオクタンスルホネート及び2Nの塩酸56ミリリットルを含む水溶液75ミリリットルを入れた。

【0021】1.5ミリリットル（0.022モル）のピロールを攪拌しながら20℃において前述の反応混合物に入れた。フラスコは20℃において2時間攪拌を続けた。得られたポリマーを窒素雰囲気下で濾過し、次いで100ミリリットルの水で3回、水及びメタノールの50/50混合物100ミリリットルで3回、更に100ミリリットルのメタノールで3回洗浄した。

【0022】次いでポリマーを20℃において真空下（2670Pa、すなわち20mmHg）で一昼夜乾燥させた。2.5gの黒色粉末が得られた。この粉末を  $19.6 \times 10^7$  Pa（すなわち2トン/cm<sup>2</sup>）の圧力下20℃において数分間プレスした。得られたウエハーの導電率は19S/cmであった。

【0023】粉末の比表面積は49m<sup>2</sup>/gで、その孔容積は2.85cm<sup>3</sup>/gであった。導電性ポリマーを含む組成物は47%のポリピロールと19%の酸化バナジウムを含有した。転化率（未ドーピングとして計算したポリマー/モノマー）は約77重量%であった。

【0024】得られた導電性ポリマーの元素の組成はN/Cl/Sが1/0.14/0.19g原子であった。

#### 実施例2

9.9g（0.054モル）の酸化バナジウム  $V_2O_5$  及び43g（0.22モル）のp-トルエンスルホン酸を含む水溶液150ミリリットルを窒素雰囲気下で500ミリリットルの三口丸底フラスコに入れた。

【0025】3ミリリットル（0.044モル）のピロールを攪拌しながら20℃において前述の反応混合物に入れた。フラスコは20℃において2時間攪拌を続けた。得られたポリマーを窒素雰囲気下で濾過し、次いで100ミリリットルの水で3回、水及びメタノールの50/50混合物100ミリリットルで3回、更に100ミリリットルのメタノールで3回洗浄した。

【0026】次いでポリマーを20℃において真空下（2670Pa、すなわち20mmHg）で一昼夜乾燥させた。5.6gの黒色粉末が得られた。この粉末を  $19.6 \times 10^7$  Pa（すなわち2トン/cm<sup>2</sup>）の圧力下20℃において数分間プレスした。得られたウエハーの導電率は32S/cmであった。

【0027】粉末の比表面積は19m<sup>2</sup>/gで、その孔容積は1.62cm<sup>3</sup>/gであった。導電性ポリマーを含む組成物は47%のポリピロールと10%の酸化バナジウムを含有した。転化率（未ドーピングとして計算したポリマー/モノマー）は約87重量%であった。

【0028】得られた導電性ポリマーの元素の組成はN/Cl/Sが1/-/0.30g原子であった。

#### 実施例3 R（比較）

4.7g（0.054モル）のMnO<sub>2</sub>及び150ミリリットルの0.9N塩酸を窒素雰囲気下で500ミリリットルの三口丸底フラスコに入れた。

【0029】3ミリリットル（0.044モル）のピロールを攪拌しながら20℃において前述の反応混合物に入れた。フラスコは20℃において2時間攪拌を続けた。得られたポリマーを窒素雰囲気下で濾過し、次いで100ミリリットルの水で3回、水及びメタノールの50/50混合物100ミリリットルで3回、更に100ミリリットルのメタノールで3回洗浄した。

【0030】次いでポリマーを20℃において真空下で一昼夜乾燥させた。42%の転化率（未ドーピングとして計算したポリマー/モノマー）で4.3gの黒色粉末が得られた。粉末の組成は61%のMnO<sub>2</sub>及び32%のポリピロールであった。この粉末を  $19.6 \times 10^7$  Pa（すなわち2トン/cm<sup>2</sup>）の圧力下20℃において数分間プレスした。得られたウエハーの導電率は0.5S/cmであった。

【0031】粉末の比表面積は14m<sup>2</sup>/gで、その孔容積は0.65cm<sup>3</sup>/gであった。得られた導電性ポリマーの元素の組成はN/Cl/Sが1/0.28/-g原子であった。

#### 実施例4

9.9g（0.054モル）の酸化バナジウム  $V_2O_5$  及び2Nの塩酸113ミリリットルを含む水溶液150ミリリットルを窒素雰囲気下で500ミリリットルの三口丸底フラスコに入れた。

【0032】3ミリリットル（0.045モル）のピロールを攪拌しながら20℃において前述の反応混合物に入れた。フラスコは20℃において2時間攪拌を続けた。得られたポリマーを窒素雰囲気下で濾過し、次いで100ミリリットルの水で3回、水及びメタノールの50/50混合物100ミリリットルで3回、更に100ミリリットルのメタノールで3回洗浄した。

【0033】次いでポリマーを20℃において真空下で一昼夜乾燥させた。3.6gの黒色粉末が得られた。こ



7

の粉末を $19.6 \times 10^7$  Pa (すなわち2トン/cm<sup>2</sup>) の圧力下20℃において数分間プレスした。得られたウエハーの導電率は27 S/cmであった。粉末の比表面積は38 m<sup>2</sup>/gで、その孔容積は0.41 cm<sup>3</sup>/gであった。

【0034】導電性ポリマーを含む組成物は73%のポリピロールと9%の酸化バナジウムV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有した。転化率(未ドーピングとして計算したポリマー/モノマー)は約88重量%であった。得られた導電性ポリマーの元素の組成はN/Cl/Sが1/0.28/-g原子であった。

#### 【0035】実施例5

13.75 g (0.076モル)の酸化バナジウムV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、及び60 g (0.375モル)のナトリウムブチルスルホネート及び6Nの塩酸62ミリリットルを含む水溶液250ミリリットルを窒素雰囲気下で500ミリリットルの三口丸底フラスコに入れた。

【0036】5ミリリットル(0.075モル)のピロールを攪拌しながら20℃において前述の反応混合物に入れた。フラスコは20℃において2時間攪拌を続けた。得られたポリマーを窒素雰囲気下で濾過し、次いで100ミリリットルの水で3回、水及びメタノールの50/50混合物100ミリリットルで3回、更に100ミリリットルのメタノールで3回洗浄した。

【0037】次いでポリマーを20℃において真空下で一昼夜乾燥させた。6.4 gの黒色粉末が得られた。この粉末を $19.6 \times 10^7$  Pa (すなわち2トン/cm<sup>2</sup>) の圧力下20℃において数分間プレスした。得られたウエハーの導電率は51 S/cmであった。粉末の比表面積は52 m<sup>2</sup>/gで、その孔容積は3.30 cm<sup>3</sup>/gであった。

【0038】導電性ポリマーを含む組成物は56%のポリピロールと15%の酸化バナジウムを含有した。転化率(未ドーピングとして計算したポリマー/モノマー)は約73重量%であった。得られた導電性ポリマーの元素の組成はN/Cl/Sが1/0.14/0.19 g原子であった。

#### 【0039】実施例6

27.5 g (0.15モル)の酸化バナジウムV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及び72 g (0.75モル)のメチルスルホン酸を含む水溶液500ミリリットルを窒素雰囲気下で1000ミリリットルの三口丸底フラスコに入れた。10ミリリットル

8

(0.015モル)のピロールを攪拌しながら20℃において前述の反応混合物に入れた。

【0040】フラスコは20℃において2時間攪拌を続けた。得られたポリマーを窒素雰囲気下で濾過し、次いで100ミリリットルの水で3回、水及びメタノールの50/50混合物100ミリリットルで3回、更に100ミリリットルのメタノールで3回洗浄した。次いでポリマーを20℃において真空下で一昼夜乾燥させた。

【0041】13.2 gの黒色粉末が得られた。この粉末を $19.6 \times 10^7$  Pa (すなわち2トン/cm<sup>2</sup>) の圧力下20℃において数分間プレスした。得られたウエハーの導電率は51 S/cmであった。粉末の比表面積は25 m<sup>2</sup>/gで、その孔容積は1.51 cm<sup>3</sup>/gであった。導電性ポリマーを含む組成物は56%のポリピロールと12%の酸化バナジウムを含有した。

【0042】得られた導電性ポリマーの元素の組成はN/Cl/Sが1/-/0.27 g原子であった。

#### 実施例7

3.3 g (0.018モル)の酸化バナジウムV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及び11.3 g (0.075モル)のトリフルオロメタンスルホン酸を含む水溶液50ミリリットルを窒素雰囲気下で500ミリリットルの三口丸底フラスコに入れた。

【0043】1ミリリットル(0.015モル)のピロールを攪拌しながら20℃において前述の反応混合物に入れた。フラスコは20℃において2時間攪拌を続けた。得られたポリマーを窒素雰囲気下で濾過し、次いで25ミリリットルの水で3回、水及びメタノールの50/50混合物25ミリリットルで3回、更に25ミリリットルのメタノールで3回洗浄した。

【0044】次いでポリマーを20℃において真空下で一昼夜乾燥させた。1.6 gの黒色粉末が得られた。この粉末を $19.6 \times 10^7$  Pa (すなわち2トン/cm<sup>2</sup>) の圧力下20℃において数分間プレスした。得られたウエハーの導電率は25 S/cmであった。粉末の比表面積は19 m<sup>2</sup>/gで、その孔容積は1.14 cm<sup>3</sup>/gであった。

【0045】導電性ポリマーを含む組成物は53%のポリピロールと6%の酸化バナジウムを含有した。得られた導電性ポリマーの元素の組成はN/Cl/Sが1/-/0.24 g原子であった。転化率(未ドーピングとして計算したポリマー/モノマー)は約85重量%であった。